

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-281152
(43)Date of publication of application : 11.12.1986

(51)Int.CI. C08L101/00
C08K 7/00

(21)Application number : 60-122478 (71)Applicant : HITACHI LTD
(22)Date of filing : 07.06.1985 (72)Inventor : YOKOYAMA TAKASHI
KANESHIRO TOKUYUKI

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin composition effective to decrease the disconnection defect of a semiconductor element especially having high integration degree when applied to the element as a sealing and surface protection material, by compounding a resin component with a filler consisting of powder of a resin having low expansion coefficient.

CONSTITUTION: (A) A resin component composed of a thermoplastic resin or thermosetting resin composition, e.g. a resin containing imide ring or a resin component containing epoxy compound as at least a component is compounded with (B) a powdery resin having low expansion coefficient, e.g. (B1) powdery polyimide having low expansion coefficient and obtained by (1) reacting p- phenylenediamine with equimolar amount of 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride in N-methyl-2-pyrrolidone solution, (2) pouring the obtained polyamic acid varnish in ice water to produce amic acid powder and, (3) heating the powder under reduced pressure, or (B2) fibrous resin powder obtained by heat-treating a thermoplastic polymer under uniaxial drawing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-281152

⑫ Int. Cl. 1

C 08 L 101/00
C 08 K 7/00

識別記号

厅内整理番号

7445-4J
6845-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 樹脂組成物

⑮ 特願 昭60-122478

⑯ 出願 昭60(1985)6月7日

⑰ 発明者 横山 隆 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発明者 金城 徳幸 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑲ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
⑳ 代理人 弁理士 小川 勝男 外2名

明細書

発明の名称 樹脂組成物

特許請求の範囲

1. 樹脂成分に膨張係数の小さな樹脂粉末を配合したことを特徴とする樹脂組成物。
2. 樹脂成分として熱可塑性樹脂あるいは硬化性樹脂組成物を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。
3. 樹脂成分としてイミド環を含有する樹脂を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。
4. 樹脂成分として少なくともその一成分にエポキシ化合物を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。
5. 膨張係数の小さな樹脂粉末として、イミド環を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。
6. 膨張係数の小さな樹脂粉末としてアミド結合を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

7. 膨張係数の小さな樹脂粉末として、一方に向延展しながら熱処理をした線維状の熱可塑性樹脂の粉末を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は充填剤を含む樹脂組成物に関し、特に2層以上の多層配線構造を有する半導体素子の表面保護膜に最適な樹脂組成物として、低膨張率を示す樹脂状の充填剤を含む樹脂組成物を対象としたものである。

〔発明の背景〕

半導体素子の封止及び表面の保護膜材料としてエポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂及びイミド系ポリマーなどが用いられている。これらの樹脂を半導体素子に適用する際には、素子の熱膨張係数と被覆材との膨張係数を合せるために、充填剤を配合することが行われている。充填剤としては、石英ガラス粉末、シリカ粉末、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、ケイ酸ジルコニア粉末、ジルコニア

粉末及び、ケイ酸ジルコニウム粉末などの無機質系の充填剤が広く用いられている。しかしながら、これらの粉末は塊りを粉碎して作製しているため、角張つた大きな充填剤粉末（平均粒径が数百μm）が、細線にきずをつけたり、層間の絶縁膜を破損することにより、断線不良が発生するメカニズムを推定することができた。

〔発明の目的〕

そこで、本発明の目的は、集積度の高い半導体素子、例えば256Kbit以上のメモリ容量をもつ素子において、温度サイクル及び、高温放置などの試験において断線を生じさせない樹脂組成物を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明の効果を最もよく發揮する充填剤として無機質系の充填剤に比べて柔らかく、かつ低膨張を示す樹脂状粉末を用いることにより、不良を著しく低減できることが明らかになつた。半導体素子の表面を構成する材料、例えばSiO₂、Si、SiNなどと同程度の膨張係数（0.4～4×10⁻⁶℃⁻¹）を有する樹脂組成物として最近イミド系ポリマーが開発された。その内容は、特願昭59-180549号（昭和59年8月31日出願）に詳細に記述されている。このポリイミドの形成温度は300℃以上であるので、300℃以上の熱処理によつてダメージ（損傷）を受ける半導体素子にこの低膨張ポリイミドを適用することを防いでいる。また、最近、熱可塑性ポリマー（例えば、ポリアミド、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレンなど）を一方向に延伸する熱処理を行うことにより低膨張化が可能となつてきたので、これらの低膨張性樹脂を粉末化して用いることもできる。これらの熱可塑性樹脂は単独では、素子への接着性が得られない。そこで、熱硬化性樹脂、あるいは、イミド系ポリマーに充填剤として配合することにより使用することが可能となる。本発明で言うところの低膨張樹脂粉末の形状は、繊維状でも粉末状でもよい。

またアダマンタン化合物を含む低膨張を示す化合物を用いることもできるであろう。なお、汎用の集積度の低い多層配線をもつ半導体素子には純

度の悪い低膨張の樹脂状粉末を用いることができるが、256Kbit以上メモリ容量を示す集積度の高い素子には、ナトリウム、ウラン及びトリウムなどの金属性イオンを不純物として含まない材質のものを用いるのが好しい。本発明で言うところの低膨張ポリイミド粉末は次に述べるようにして作製することができる。

ローフエニレンジアミンと3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の等モルをNメチル-2-ピロリドン溶液中で反応して得られるポリアミド酸ワニスを、氷水中に注入してアミド酸粉末を作製した。このアミド酸粉末を減圧下に加熱（180℃）してポリイミド粉末に変換した。このようにして作製した低膨張ポリイミド粉末は本発明の効果を発揮するものであるが低熱膨張性ポリイミドの種類及び低熱膨張性ポリイミド粉末のつくり方に関しては上述のものに限定されるものではない。

本発明が適用される樹脂組成物は、半導体素子の封止及び被覆材料として使用されている組成物

であれば、本発明の効果を十分に発揮することができる。

〔発明の実施例〕

以下実施例により本発明の効果を説明する。なお、本実施例は本発明の効果（断線解除）を確認するものであり、本発明の効果は、本実施例に限定されるものではない。

実施例1

分子両末端にジグリシジルエーテルをもつエポキシ当量197のエポキシ化合物100重量部と3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸70重量部と2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部と明細書に記載したポリイミド粉末150重量部とを混合して得られる樹脂組成物を1Mbitのメモリ容量を有しつつ、多層配線構造を有する素子の上に塗布した後に150℃に4時間加熱して樹脂組成物を硬化させた。同様の操作を行い、100個の素子に樹脂組成物を被覆した。これらの素子を150℃に1000時間放置する試験を行つたが断線不良は発生しなかつた。一方、

ドを被覆した。同様の操作を行い100個の素子にポリイミドを被覆した。これらの素子を150℃に1000時間放置する試験を行つたが断線不良は発生しなかつた。また、温度サイクル試験を行つても不良は発生しなかつた。

〔発明の効果〕

以上の実施例に述べたように、ポリイミドの粉末を充填剤として用いることにより、断線不良を大幅に低減できることが明らかになつた。なお、本発明では、1Mbitのメモリ容量を有する半導体素子を用いたが、1Mbitの容量を越える素子（例えば、4Mbit, 16Mbit素子）にも本発明の樹脂組成物を適用できることは明らかである。また、表面保護膜のほかに、半導体用封止樹脂にも同様の効果が期待される。

代理人 弁理士 小川勝男

-50℃と150℃にそれぞれ30分間放置する操作をくり返し5000回（温度サイクル試験と称す）行つたが、断線不良は発生しなかつた。

比較例

実施例1において充填剤としてポリイミド粉末のかわりに、粒径が20～30μmの角張つたシリカを用いて同様の操作を行い半導体素子（1Mbit）を100個被覆した。150℃に1000時間放置したところ100の断線不良が発生した。

実施例2

2,2'-ビス[（p-アミノフェノキシ]フェニル]プロパンと3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物の等モルとをNメチル-2-ピロリドン中で付加反応させてポリアミド酸ワニス（濃度15wt%）を作製した。このワニス100重量部（固体分15重量部）に、実施例1で用いたポリイミド粉末を35重量部配合した。このワニスを実施例1で用いたと同じ構造の素子（メモリ容量1Mbit）に塗布したのち250℃に30分間加熱して素子表面にポリイミ